

PRODUCTION OF ACRYLIC RESIN

Patent number: JP6100605
Publication date: 1994-04-12
Inventor: KISHIKI HIROSHI; ICHIHARA EIJI; AIDA KATSURA;
ITAYAMA HIROSHI
Applicant: SANYO CHEMICAL IND LTD
Classification:
- international: C08F2/02; C08F2/00; C08F2/44; C08F12/04;
C08F20/32; C09D5/03
- european:
Application number: JP19920275434 19920918
Priority number(s): JP19920275434 19920918

Report a data error here

Abstract of JP6100605

PURPOSE: To provide a method of producing a glycidylated acrylic resin through continuous bulk polymerization which resin is suited for use in a coating powder giving a coating film excellent in smoothness. **CONSTITUTION:** A monomer mixture consisting of 10-50wt.% vinyl monomer containing a glycidyl group, 10-50wt.% aromatic vinyl monomer copolymerizable therewith, and 80-0wt.% optional other vinyl monomer is continuously fed to a continuous mixer and polymerized at 100-180 deg.C by continuous bulk polymerization in the zone for continuous mixing and reaction, with the residence time being 0.5-60min. Thus, an acrylic resin containing a glycidyl group is obtained.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-100605

(43) 公開日 平成6年(1994)4月12日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/02	M A M	7442-4 J		
2/00	M D B	7442-4 J		
2/44	M C R	7442-4 J		
12/04	M J W	7211-4 J		
20/32	M M P	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平4-275434	(71) 出願人	000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(22) 出願日	平成4年(1992)9月18日	(72) 発明者	岸木 博志 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内
		(72) 発明者	市原 栄次 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内
		(72) 発明者	合田 桂 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 アクリル系樹脂の製法

(57) 【要約】

【目的】 塗膜の平滑性に優れた粉体塗料用樹脂に適したバルク連続重合によるグリシジル基含有アクリル系樹脂の製法を提供する。

【構成】 グリシジル基含有ビニル系モノマー (a 1) 10～50重量%、(a 1) と共重合可能な芳香族ビニル系モノマー (a 2) 10～50重量%、および必要によりその他のビニル系モノマー (a 3) 80～0重量% からなるビニル系モノマー (A) を連続混合機に連続的に供給し、連続混合反応区域で重合温度が100～180℃、滞留時間が0.5～60分でバルク連続重合させることを特徴とするグリシジル基含有アクリル系樹脂の製法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 グリシジル基含有ビニル系モノマー（a1）10～50重量%、（a1）と共重合可能な芳香族ビニル系モノマー（a2）10～50重量%、および必要によりその他のビニル系モノマー（a3）80～0重量%からなるビニル系モノマー（A）を連続混合機に連続的に供給し、連続混合反応区域で重合温度が100～180℃、滞留時間が0.5～60分でバルク連続重合させることを特徴とするグリシジル基含有アクリル系樹脂の製法。

【請求項2】 ビニル系モノマー（A）とともに粉体塗料用の流動調整剤を連続混合機に連続的に供給し、重合を連続混合反応区域で行うと同時に流動調整剤の混合を行うことを特徴とする請求項1記載の樹脂の製法。

【請求項3】 得られる樹脂のガラス転移温度が20～80℃、数平均分子量が2000～7000である請求項1または2記載の樹脂の製法。

【請求項4】 連続混合機が1軸もしくは2軸の連続ローダーまたは1軸もしくは2軸の押し出し機である請求項1～3のいずれか記載の樹脂の製法。

【請求項5】 グリシジル基含有アクリル系樹脂が粉体塗料用樹脂である請求項1～4のいずれか記載の樹脂の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、グリシジル基含有アクリル系樹脂の製法に関する。さらに詳しくは、塗膜の平滑性に優れかつ経済的な粉体塗料用樹脂の製法に関する。

【0002】

【従来の技術】アクリル系粉体塗料用樹脂は、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法により、重合されている。また、これらのアクリル系粉体塗料用樹脂を顔料や硬化剤と混練して粉体塗料とする場合には、塗料としての光沢や平滑性を改善するために、流動調整剤や顔料分散剤などの配合が行われている。

【0003】また、ビニル系モノマーの重合法として、バルクの連続重合による感圧性接着剤組成物の製法（特開昭58-53970号公報）が報告されているが、グリシジル基などのエポキシ環を有する反応性基を有するビニル系モノマーについて検討された例は無い。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法によるアクリル系粉体塗料用樹脂の製法では、バッチ式の重合となるため、重合時の温度、濃度等の重合条件の均一性が悪く、分子量分布が広くなり、粉体塗料としたときの平滑性が悪いという問題が発生している。

【0005】また、これらの製法で製造した樹脂を粉体塗料とする場合には、重合後の樹脂に顔料、硬化剤、流

動調整剤等を混練しているため充分な分散状態が得られず、塗料として使用した場合に光沢や平滑性が劣ったり、ないしは、予め顔料や流動調整剤等を樹脂と混練したもの（いわゆるマスターバッチ）を作成する必要があるなどの問題が発生している。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ビニル重合のモノマーとして用いた場合に、重合時に熱架橋性があるため、従来はバルク連続重合に用いられたことのないグリシジル基含有ビニル系モノマーでも、反応温度の設定および連続的な移送が行える連続混合機を用いれば、重合温度が100～180℃、滞留時間が0.5～60分の範囲でバルク連続重合が可能であり、さらに反応条件の均一化が容易なことから滞留時間分布、重合温度分布等を狭くすることにより分子量分布（ M_w/M_n ）の狭い樹脂が得られることを見だし本発明に到達した。すなわち本発明は、グリシジル基含有ビニル系モノマー（a1）10～50重量%、（a1）と共重合可能な芳香族ビニル系モノマー（a2）10～50重量%、および必要によりその他のビニル系モノマー（a3）80～0重量%からなるビニル系モノマー（A）を連続混合機に連続的に供給し、連続混合反応区域で重合温度が100～180℃、滞留時間が0.5～60分でバルク連続重合させることを特徴とするグリシジル基含有アクリル系樹脂の製法である。

【0007】本発明において該グリシジル基含有ビニル系モノマー（a1）としては、グリシジル（メタ）アクリレート、β-メチルグリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル等が挙げられ、さらに2種以上を組み合わせることもできる。これらのうち好ましいものは、グリシジルメタアクリレートおよびβ-メチルグリシジルメタアクリレートである。

【0008】本発明において該芳香族ビニル系モノマー（a2）としては、スチレン、ビニルトルエン、t-ブチルスチレン、α-メチルスチレン、クロルスチレン等が挙げられ、さらに2種以上を組み合わせることもできる。これらのうち好ましいものは、スチレン、ビニルトルエンである。

【0009】また、本発明において該ビニル系モノマー（a3）としては、ビニル基含有カルボン酸〔（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等〕のアルキルエステル〔C1～18の脂肪族炭化水素基（例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、2-ヒドロキシエチル基）、C6～C12の脂環式炭化水素基（例えばシクロヘキシル基）〕等が挙げられ、さらに2種以上を組み合わせることもできる。これらのうち好ましいものは、（メタ）アクリル酸のアルキルエステルおよびフマル酸のアルキルエステルである。

【0010】本発明において粉体塗料用樹脂として用いる場合の(A)中の(a1)の重量%は通常10~50重量%、好ましくは15~40重量%、さらに好ましくは20~35重量%である。10重量%未満では粉体塗料組成とした場合の硬化が不十分となり、また、50重量%を越えても物性の差は無く、むしろ塗膜の平滑性が低下する。(a2)の重量%は通常10~50重量%、好ましくは20~45重量%、さらに好ましくは30~40重量%である。10重量%未満では、樹脂のガラス転移点が低くなり、樹脂がブロッキングしやすく、50重量%を越えると耐候性が低下する。(a3)の重量%は通常80~90重量%、好ましくは65~15重量%、さらに好ましくは50~25重量%である。

【0011】本発明における粉体塗料用の流動調整剤としては、ポリアルキルアクリレート類、ポリアルキルビニルエーテル類、ポリジメチルシロキサン類、ポリメチルフェニルシロキサン類、有機変性ポリシロキサン類、フッ素系界面活性剤、ワックス、脂肪酸アミド、脂肪酸金属塩、高級脂肪族アルコール等が挙げられる。流動調整剤のビニル系モノマー(A)100重量部に対する配合量は通常0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部である。0.01重量部未満では効果が少なく、また、10重量部を越えると、粉体塗料とした場合の性能が低下する。

【0012】また、必要により、さらに種々の添加剤として荷電調整剤[4級アンモニウム塩、アルキルポリ(オキシエチレン)リン酸エステル、ポリエチレンイミン、ポリビニルアルコール等]、防食剤[ストロンチウムクロメート、ジニクロメート等]、充填剤[シリカ、タルク、アルミナ、メタケイ酸ソーダ、ガラス等]、顔料分散剤[アニオン系顔料分散剤(ポリカルボン酸型高分子活性剤、ポリスルホン酸型高分子活性剤等)、ノニオン系顔料分散剤(ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン等)等]を流動調整剤と併用して、ビニル系モノマー(A)とともに連続混合機に連続的に供給してもよい。

【0013】本発明において連続混合機としては、反応温度のコントロールが可能で、連続的な移送が可能であれば特に限定されない。熱架橋性を有するグリシジル基含有ビニル系モノマーを用いること、アクリル系モノマーの重合時の発熱が大きいこと、重合後未反応モノマーの減圧除去が同一装置による連続作業により可能なこと、反応条件均一化が容易なことから滞留時間分布、重合温度分布等を狭くすることができ、得られる樹脂の分子量分布が狭いこと等から、内容物の混合および熱交換の能力に優れることが好ましく、1軸または2軸の連続ニーダー、または、1軸または2軸の押し出し機が好ましい。

【0014】ビニル系モノマー(A)、流動調整剤等の供給方法は特に限定されるものではなく、例えば、あら

かじめ1液ないしは2液以上の均一混合液ないしは分散溶液の状態で連続混合反応機の1カ所以上の供給口から通常の供給方法で供給することができる。また、供給速度は、滞留時間分布を狭くして得られる樹脂の分子量分布を狭くする目的では一定速度とすることが好ましく、ギヤポンプ等の定量ポンプを用いて供給することができる。また、重合温度が原料モノマーの沸点を越える場合には、必要により加圧系での供給を行なうことができる。

【0015】重合温度は通常100~180℃、好ましくは120~175℃、さらに好ましくは140~175℃である。100℃未満では重合物の連続移送が難しく、180℃を越えるとグリシジル基に起因する熱架橋が発生することがある。また、(A)を重合させる際には公知のラジカル重合開始剤[過氧化物(ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルカーボナート、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等)、アゾ化合物(2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソプロチロニトリル等)等]を使用してよい。ラジカル重合開始剤のビニル系モノマー(A)100重量部に対する配合量は通常0~10重量部である。また、必要により分子量調整剤(ブチルメルカプタン、デシルメルカプタン、チオグリコール、チオグリコール酸等)を併用することもできる。

【0016】滞留時間は通常0.5~60分、好ましくは1~40分、さらに好ましくは5~30分である。0.5分未満では十分な重合率を得ることが難しく、60分を越えると熱架橋が発生することがある。また、分子量分布の狭い樹脂を得るためには、滞留時間分布を狭くすることが有効であり、パドルまたはスクリュウの配置、パレルとパドルおよび/またはスクリュウの間隙等によりコントロールすることができる。

【0017】本発明の製法により、グリシジル基含有ビニル系モノマーのバルク連続重合が可能となり、重合時の温度、濃度等の条件の均一化が、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法に比べて容易であることから、分子量分布(Mw/Mn)の狭い樹脂を得ることが可能となる。そのため、得られた樹脂を粉体塗料として用いた場合の塗膜の平滑性が優れる。

【0018】また、粉体塗料用樹脂として用いる場合に、短時間の混練では均一混合の難しい流動調整剤を、例えばビニル系モノマー(A)と均一混合ないしは分散させた後重合させることにより、流動調整剤が均一混合した樹脂を得ることができ、塗料としての光沢や平滑性の改善が可能となる。

【0019】また、従来行われている溶液重合、懸濁重合、乳化重合では樹脂の製造過程において多量の溶剤や水を使用するためコスト高となる。さらに重合後、樹脂

から溶剤、水、分散剤、乳化剤、乳化安定剤等を分離する必要があり、脱溶剤、脱水工程、乳化剤の入念な分離工程等が必要となるため、単に生産性が悪いだけでなく、例えば10時間以上の高温減圧操作が必要となる。これらの理由から従来の重合法は熱架橋性を有する樹脂の製法として問題があった。本発明の方法は加熱工程を60分以下に大幅に短縮できることから、極めて有効なグリシジル基含有アクリル樹脂の製法である。

【0020】また、ビニル系モノマー(A)の供給時に、熱可塑性ポリマー(スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂等)を(A)に予め溶解、分散させておき同時に供給することが可能で、これらの熱可塑性樹脂との相溶性樹脂、ポリマーアロイを容易に得ることができる。

【0021】本発明のアクリル系粉体塗料用樹脂の製法で得られる樹脂から、粉体塗料を調製するには、予め溶融混練された本発明の樹脂に顔料、硬化剤、添加剤等の配合成分を適宜投入してのち溶融混練し、ついで冷却したものを粉碎する方法で可能である。

【0022】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に説明するが、本発明はこれに限定されない。なお、実施例中の部は重量部を示す。

【0023】塗膜の評価は次の方法で行った。

塗膜の平滑性 ; JIS K-5400により目視判

定した。

塗膜の光沢(%) ; 60° 反射率(%)を、JIS K-5400により測定した。

【0024】実施例1~3

表1に記載した重量部のビニル系モノマー、ラジカル重合開始剤、流動調整剤を混合後、2軸連続ニーダーに連続的に供給し、同表に記載の重合温度、滞留時間で連続重合させた。得られた樹脂のガラス転移点(Tg)、数平均分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)を表1に示す。

【0025】実施例4、5

実施例1~3の2軸連続ニーダーのかわりに2軸押し出し機に連続的に供給しする以外は同様の方法で連続重合させた。得られた樹脂のガラス転移点(Tg)、数平均分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)を表1に示す。

【0026】比較例

表1に記載した重量部のビニル系モノマー、ラジカル重合開始剤をキシレン200部中、130℃で2時間で滴下したのち、さらに130℃で10時間反応させた。これを200℃、1mmHg下10時間かけて脱溶媒して、得られた樹脂のガラス転移点(Tg)、数平均分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)を表1に示す。

【0027】

【表1】

7						8	
実施例No	1	2	3	4	5	比較例	
GMA	25	30	15	35	10	15	
β GM			10		15	10	
St	30	40	35	40	30	35	
EA		5	5			5	
BA	10			5			
BF		5	5		5	5	
MMA	30	20	20	20	20	20	
BMA	5		10		20	10	
BEP	3						
BUP		2		3		3	
DCP			3		2		
モダフロー					1		
重合温度 (°C)	130	150	160	170	175		
滞留時間 (分)	10	7	7	6	5		
Tg (°C)	45	49	52	46	50	48	
Mn	4500	3000	6000	5000	5500	5000	
Mw/Mn	2.7	2.6	2.8	2.7	2.6	4.0	

【0028】注：GMA ; グリシジルメタアクリレート

β GM ; β -メチルグリシジルメタアクリレート

St ; スチレン

EA ; エチルアクリレート

BA ; n-ブチルアクリレート

BF ; ジ-n-ブチルフマレート

MMA ; メチルメタアクリレート

BMA ; n-ブチルメタアクリレート

BEP ; ベンゾイルパーオキサイド

BUP ; t-ブチルパーオキシベンゾエート

DCP ; ジークミルパーオキサイド

モダフロー ; 米国モンサント社製流動調整剤 (アクリル酸長鎖アルキルエステル系重合体)

【0029】使用例1

実施例1で得た樹脂85部を、1, 12-ドデカン二酸15部、酸化チタン30部およびモダフロー1部とともに*

*に熔融混合し、冷却後粉碎し、200メッシュ金網通過分として粉体塗料を得た。これを磷酸亜鉛処理鋼板に静電スプレーにより50 μ の塗布厚で塗布し、180°Cで20分間焼付けて硬化塗膜を得た。この塗膜の平滑性と30 光沢を評価し、その評価結果を表2に示す。

【0030】使用例2、3

実施例2、4で得た樹脂を用いて、おのおの使用例1と同様にして硬化塗膜を得た。評価結果を表2に示す。

【0031】使用例4

実施例5で得た樹脂を用いて、モダフローを更には添加しない以外は使用例1と同様にして硬化塗膜を得た。評価結果を表2に示す。

【0032】参考例

比較例で得た樹脂を用いて、使用例1と同様に硬化塗膜を得た。評価結果を表2に示す。

【0033】

【表2】

使用例No	1	2	3	4	参考例
塗膜の平滑性	良好	良好	良好	良好	やや良好
塗膜の光沢 (%)	96	96	95	97	89

【0034】本発明の製法により得た樹脂を使用した粉体塗料 (使用例1~4) は従来重合法 (溶液重合) によ

る樹脂を使用した粉体塗料 (参考例) に比べて、硬化後の塗膜の平滑性、光沢がともに優れる。

【0035】

【発明の効果】本発明の製法により、熱架橋性を有するグリシジル基を含有するアクリル樹脂がバルク連続重合により得ることができる。さらに、重合条件の均一化が容易なことから、例えば分子量分布の狭い樹脂を得ることができ、これを粉体塗料用樹脂として用いた場合に塗膜の平滑性、光沢が優れる。また、粉体塗料製造時に混練されている流動調整剤を樹脂の連続重合時に同時に混練することにより、流動調整剤が均一混合された粉体塗

料樹脂を得ることができ、塗料としての塗膜の平滑性、光沢の改善が可能となる。また、本発明の製法は、グリシジル基を含有するアクリル樹脂の製造に伴う溶剤、乳化剤等の除去を不要とし、加熱時間を大幅に短縮できることから単にコストダウンが可能であるだけでなく、熱架橋性官能基を有する樹脂の製法として有用である。本発明の製法によるグリシジル基含有アクリル系樹脂は、さらにエポキシ系硬化材料として、コーティング膜、保護膜用材料としても用いることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/03	P N D	6904-4 J		
	P N G	6904-4 J		

(72) 発明者 板山 博
 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
 化成工業株式会社内